

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-236217

(43)Date of publication of application : 25.08.1992

(51)Int.Cl.

C08G 59/42

C08K 9/04

C08L 63/00

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 03-014874

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.01.1991

(72)Inventor : SHIOBARA TOSHIO
FUTATSUMORI KOJI
ARAI KAZUHIRO

(54) LIGHT TRANSMITTING EPOXY RESIN COMPOSITION AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, comprising a compound containing plural epoxy groups, an acid anhydride-based curing agent and a specific filler and excellent in transparency, low stress properties, crack resistance and mechanical characteristics.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) a compound such as bisphenol type epoxy resin having two or more epoxy groups in one molecule, (B) an acid anhydride-based curing agent such as methylhexahydrophthalic anhydride [used in an amount of preferably 10-150 pts.wt. based on 100 pts.wt. component (A)] and (C) a filler such as silica, alumina or silica-titania glass particles prepared by treating the surface of a filler having substantially the same refractive index as that of a cured product of the components (A) and (B) with a surface treating agent composed of a compound having two or more epoxy groups in one molecule and/or an acid anhydride-based curing agent and an organosilicon compound such as a polysiloxane [used in an amount of preferably 100-300 pts.wt. based on 100 pts.wt. total amount of the components (A) and (B)]. Furthermore, an optical semiconductor device excellent in functional properties is obtained by sealing with the aforementioned composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-236217

(43) 公開日 平成4年(1992)8月25日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/42	NHY	8416-4 J		
C 0 8 K 9/04				
C 0 8 L 63/00	NLD	8416-4 J		
H 0 1 L 23/29		8617-4M	H 0 1 L 23/30	F
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平3-14874	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)1月14日	(72) 発明者	塩原 利夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内
		(72) 発明者	ニッ森 浩二 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光透過性エポキシ樹脂組成物及び光半導体装置

(57) 【要約】

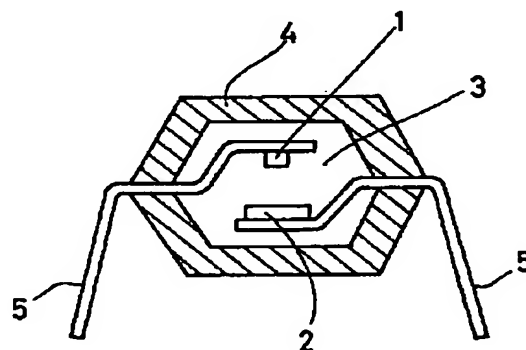
【目的】 透明性に優れ、かつ低応力性で耐クラック性の良好な光透過性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【構成】 光透過性エポキシ樹脂組成物の主成分として、

(A) ビスフェノール型エポキシ樹脂等の一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、

(B) メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の酸無水物系硬化剤、

(C) 前記(A)成分と(B)成分との硬化物と屈折率が実質的に同じ充填剤、例えばシリカ・チタニアガラス粒子を、一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物及び／又は酸無水物系硬化剤とシラン類等の有機ケイ素化合物とからなる表面処理剤で表面処理した充填剤を含有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、

(B) 酸無水物系硬化剤、

(C) 前記(A)成分と(B)成分との硬化物と屈折率が実質的に同じ充填剤を、一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物及び／又は酸無水物系硬化剤と有機ケイ素化合物とからなる表面処理剤で表面処理した充填剤を含有してなることを特徴とする光透過性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の光透過性エポキシ樹脂組成物で封止された光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、LED、CCD、フォトカプラーなど、光信号の授受によって機能する半導体の封止用として好適に用いられる光透過性エポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された光半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、エポキシ樹脂は電気特性、耐湿性、耐熱性などに優れる樹脂として知られ、特に酸無水物硬化タイプのエポキシ樹脂組成物が透明性に優れていることから光半導体の封止に採用されている。

【0003】 一方、エポキシ樹脂組成物には線膨張係数を低下させて低応力化を図る手段としてシリカなどの無機質充填剤を配合することが一般的に行なわれている。

【0004】 しかし、このようにシリカ等の無機質充填剤を配合したエポキシ樹脂組成物から得られる硬化物は、エポキシ樹脂自体が透明で、かつ充填剤も透明であっても、不透明となってしまう。これは、エポキシ樹脂硬化物の25℃における屈折率 n_D は1.5～1.7程度であり、充填剤の屈折率（例えばSiO₂の25℃における屈折率 n_D は1.458）との差が光散乱の原因となるからである。従って、エポキシ樹脂成分の硬化物の屈折率に近似した屈折率を有する充填剤を配合することにより、硬化物の透明性が得られることになる。

【0005】 とところで、本発明者の検討によると、実際に屈折率の近似した硬化物を与えるエポキシ樹脂成分と充填剤とを配合すると、充填剤粒子に対するエポキシ樹脂成分のぬれ性が不十分なため、両者の界面にわずかな空隙や剥離が存在し、それが原因となって光散乱を起こしてしまい、本来得られるはずの透明性が得られないという問題を生じた。この場合、ぬれ性の改善のために充填剤をシランカップリング剤などで表面処理することは従来から行なわれ、この表面処理法は透明性ととも曲げ強さなどの機械的特性も向上するので、有効な手段であるといえる。しかし、後述する比較例からもわかるようにシランカップリング剤で処理した充填剤を配合して

も得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物の透明性は十分ではなく、光半導体封止用として好適とはいえない難かった。

【0006】 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、透明性に優れ、かつ、低応力性で機械的強度に優れた硬化物を与える光透過性エポキシ樹脂組成物、及び、この光透過性エポキシ樹脂組成物で封止された光半導体装置を提供することを目的とする。

【0007】

10 【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物と酸無水物系硬化剤とをエポキシ樹脂成分として含有するエポキシ樹脂組成物に、前記エポキシ樹脂成分の硬化物と屈折率が実質的に同じ充填剤を一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物及び／又は酸無水物系硬化剤と有機ケイ素化合物とからなる表面処理剤で表面処理したものを配合した場合、かかるエポキシ樹脂成分と表面処理済充填剤との間のぬれ性が著しく改善されて界面の密着性が高まる上、
20 両者の屈折率差も実質的にないことから、光散乱が大幅に減少し、それ故、透明性に優れていると共に、低応力性で耐クラック性が良好な機械的強度に優れた硬化物を与える光透過性エポキシ樹脂組成物が得られ、かかるエポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された光半導体装置は従来の光透過性エポキシ樹脂で封止されたものに比較してはるかにその機能を有効に発揮することを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0008】 従って、本発明は、

(A) 一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物、

(B) 酸無水物系硬化剤、

30 (C) 前記(A)成分と(B)成分との硬化物と屈折率が実質的に同じ充填剤を、一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物及び／又は酸無水物系硬化剤と有機ケイ素化合物とからなる表面処理剤で表面処理した充填剤を含有してなる光透過性エポキシ樹脂組成物、及び、この光透過性エポキシ樹脂組成物で封止された光半導体装置を提供する。

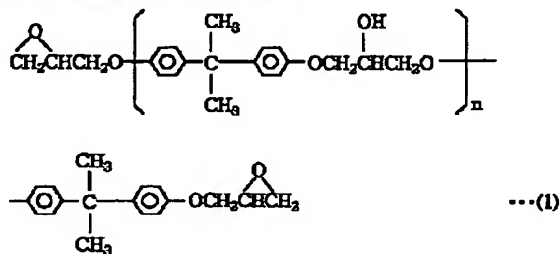
【0009】 以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明の光透過性エポキシ樹脂組成物を構成する
40 (A)成分の1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物としては、従来より知られている種々のエポキシ樹脂が液状、固体状を問わず使用できる。具体的にはエポクロロヒドリンとビスフェノールをはじめとする各種ノボラック樹脂から合成されるエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂あるいは塩素や臭素原子等のハロゲン原子を導入したエポキシ樹脂などを挙げることができ、これらの1種を単独で又は2種以上を併用して使用することができる。

【0010】 これらの中では特に着色の少ないビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましく、例えば具体的な商品

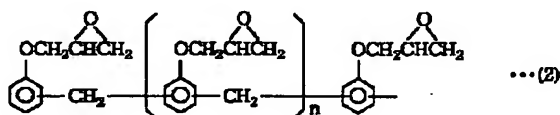
としてはエピコート828、エピコート1001、エピコート1004（以上油化シェルエポキシ社製、商品名）、RE310S、RE304S（以上日本化薬社製、商品名）、DER332、DER661、DER664（以上ダウケミカル社製、商品名）等を挙げることができる。

【0011】また、(B)成分の酸無水物系硬化剤としては、通常エポキシ樹脂の硬化に用いられるものならいづれのものも使用でき、例えばメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられるが、中でもヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の芳香環を含まないものが好適である。なお、酸無水物系硬化剤の配合量は通常量とすることができるが、(A)成分10重量部に対して10～150重量部とすることが好ましい。

【0012】本発明のエポキシ樹脂組成物においては、(C)成分として一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物及び／又は酸無水物系硬化剤と有機ケイ素化合物とからなる表面処理剤で処理した充填剤を配合する。＊



(但し、式中nは0～10の整数である。)



(但し、nは0～10の整数である。)

【0017】このような高透明性のシリカーチタニアガラス粒子を製造する方法は、先に本出願人が提案した特願平2-028077号記載のゾルゲル法に準じて行なうことができる。

【0018】即ち、まず出発原料として、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ などのようなシリコンアルコキシドと $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのようなチタンアルコキシドとを用いる。

【0019】この場合、 TiO_2 を SiO_2 と TiO_2 との合計に対して10～18モル%となるような量でシリコンアルコキシドとチタンアルコキシドとを用いること

＊【0013】ここで、充填剤としては、例えばシリカ、アルミナ、窒化アルミ、窒化ホウ素、シリカーチタニアガラス、シリカーアルミナガラスなどが使用できるが、特にシリカーチタニアガラスは $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ の組成を変えることにより、充填剤の25℃における屈折率 n_D を調整できるため、有効であり好ましい。

【0014】更に、シリカーチタニアガラス粒子としては、下記直線透過率測定方法Mによる900nmから600nmの波長範囲で直線透過率が70%以上、特に80%以上のものを好適に使用することができる。

【0015】M：下記の一般式(1)で示されるビスフェノール型エポキシ樹脂又は下記の一般式(2)で示されるノボラック型エポキシ樹脂とフェニルグリシジルエーテルとを混合し、シリカーチタニアガラス粒子との屈折率差が±0.002以内になる溶液を調製する。この溶液と平均粒径が5～30μmに粉碎されたシリカーチタニアガラス粒子とを重量比で1：1に混合し、その混合物について1mmの光路長で直線透過率を測定する。

【0016】
【化1】

40 が好ましい。 TiO_2 の含有量が10モル%に達しないと得られるシリカーチタニアガラス粒子の屈折率がエポキシ樹脂の充填剤として好ましいとされる1.53以上とすることができない場合があり、一方18モル%を超えると、このようなシリカーチタニアガラス粒子の屈折率に等しい透明なエポキシ樹脂を得るのが困難となる場合がある。

【0020】これらの原料からゾル、ゲルを得る方法としては、上記シリコンアルコキシドとチタンアルコキシドとを希釈用の溶媒としてのメタノール、エタノール、プロパノールなどのようなアルコールに溶解し、これに

水を加えて加水分解させてシリカ-チタニアゾルを作ったのち、このゾルをゲル化用の容器に移し、密閉状態にしてから恒温乾燥器中に静置させてゲル化させる方法が好適に採用される。この場合、このゲル化温度およびゲル化後の熟成温度については、これを60℃より低くするとアルコキシドの加水分解が不完全なものとなる場合があり、後記する焼結工程で着色の原因となる3価のT1イオンが発生し易くなるので、このゲル化及び熟成の温度は60℃以上とすることが好ましい。なお、熟成は、この加水分解を完全なものとする点から1時間以上、好ましくは5時間以上とすることがよい。

【0021】次に、上記ゲル化、熟成の終了した湿式ゲルの乾燥方法としては特に制限されないが、例えばゲルを熟成することに用いた密閉容器の蓋を取り、そのまま恒温乾燥器中に放置して乾燥し、乾燥ゲルを得る方法を採用することができる。

【0022】更に、このようにして得られた乾燥ゲルを粉砕した後に焼結する。ここで、粉砕方法は特に制限されず、また粒径も適宜選定され、用途に応じた適当な粉砕方法、粒径を採用し得るが、平均粒径1~100μm、特に5~30μmとすることが好ましい。

【0023】最後に粉砕した乾燥ゲルを焼結ガラス化するが、この焼結温度を1050~1250℃の範囲で行なうことが好ましい。焼結温度が1050℃未満では粒子が完全に均一に緻密化せず、従ってこのシリカ-チタニアガラス粒子の透過率を測定した場合、粒子内部に入射した光は、シリカ-チタニアガラス構成粒子とその構成粒子間隙の空孔との間の屈折率差により散乱されるため、その結果として低い透過率値しか得ることができない場合がある。また、焼結温度が1250℃よりも高い温度では、TiO₂の結晶相の1つであるAnatase相の析出が起こるため、この温度範囲でも同様に光透

過性に優れるシリカ-チタニアガラス粒子は得られない場合がある。

【0024】なお、この焼結方法は、上記温度範囲内であればよく、特に制限されないが、電気炉等の一定温度に保つ焼結炉を使用し、炉中に空気、酸素ガス又は酸素と空気との混合ガスを送入して炉内を酸化性雰囲気とすることが着色の原因となる3価のT1イオン発生を防止する上で好ましい。また、所定の温度に達するまでの昇温速度は通常10~500℃/時間とすることが好ましい。なお、焼結時間は上記温度範囲で通常10~300分である。

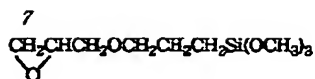
【0025】なお、本発明では、上述したシリカ-チタニアガラス粒子等の充填剤は、エポキシ樹脂に配合した場合の光散乱を最小限にするため、(A)成分及び(B)成分からなるエポキシ樹脂成分の硬化物の屈折率と実質的に同じであることが必要である。具体的には、屈折率差が±0.01以内、好ましくは±0.005以内、更に好ましくは±0.002以下とする。

【0026】更に、上記充填剤の表面処理剤として使用する一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物及び酸無水物系硬化剤としては、本発明組成物にそれぞれ(A)成分及び(B)成分として配合し得る化合物を使用することができるが、(A)成分及び(B)成分と同一の化合物を用いても、異なった化合物を用いてもよい。

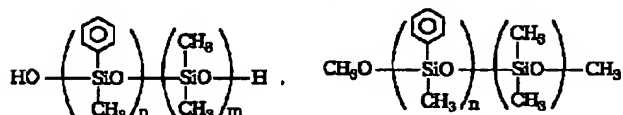
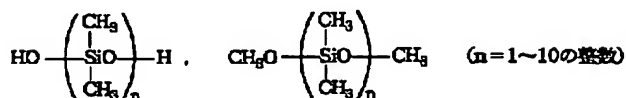
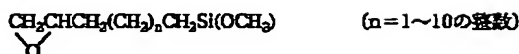
【0027】また、表面処理剤としての有機ケイ素化合物としては、次式に示されるようなシラン類及びオルガノポリシロキサンを代表的なものとして挙げることができ、これらの1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

【0028】

【化2】



8



(n,m=1~10の整数であり、n+m≤10)

【0029】本発明において、表面処理剤としての上記3成分の配合割合は、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物を(a)、酸無水物系硬化剤を(b)、有機ケイ素化合物を(c)とした時、

1) 処理剤として(a)と(c)の混合物を用いる場合

(a)/(c)=50/50~99/1

11) 処理剤として(b)と(c)の混合物を用いる場合

(b)/(c)=50/50~99/1

111) 処理剤として(a)と(b)と(c)の混合物を用いる場合

(a)/(b)=50/50~85/15でかつ

[(a)+(b)]/(c)=50/50~99/1

(いずれも重量比)とすることが好ましい。

【0030】なお、本発明では上記3成分からなる表面処理剤と充填剤の屈折率は近似していることが好ましく、両者の屈折率差が±0.1以内、特に±0.05以内であることが望ましいもので、このような屈折率になるように調整することが好ましい。

【0031】上記表面処理剤による充填剤の表面処理

は、乾式法又は湿式法によって行なうことができる。乾式法としては公知の手段を採用し得、例えば高速回転で剪断力が大きく加温装置を有する高速ミキサーに充填剤を入れ、溶剤で希釈した表面処理剤をスプレーなどにより添加して混合攪拌を行なう工業的に一般化している方法を採用し得る。一方、湿式法としては、充填剤、表面処理剤及び溶剤を混合攪拌した後、溶剤を除去する常法手法が採用できる。

【0032】この場合、溶剤の種類については特に限定されないが、表面処理剤の充填剤への吸着性に違いが現れるため、適宜選定することが望ましいが、具体的にはトルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を好適に用いることができる。また、溶剤除去後、100~600℃で加熱することも有効である。

【0033】なお、上記表面処理剤の充填剤に対する配合量(付着量)は、充填剤100重量部に対して表面処理剤を0.1~5重量部、特に0.5~2重量部とすることができる。

【0034】このように表面処理した充填剤の配合量は、エポキシ樹脂成分としての(A)成分及び(B)成

分の合計量100重量部に対して10~600重量部、特に100~300重量部とすることが好ましく、10重量部未満の配合では低収縮率、低膨張性付与効果が十分現れない場合があり、一方600重量部を超えて配合すると組成物の粘度が高くなりすぎてしまう場合がある。

【0035】更に、本発明においては、上記した(A)成分と(B)成分の反応を促進させる目的で硬化促進剤を任意に配合することが好ましい。硬化促進剤としては、例えばイミダゾールあるいはその誘導体として2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールなど、また三級アミン誘導体として1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)、ベンジルジメチルアミンなど、ホスフィン系誘導体としてトリフェニルホスフィン、ノニル・ジフェニルホスフィンなどを挙げることができる。なお、硬化促進剤の配合量は通常用いられる量とすればよいが、(A)、(B)両成分の合計100重量部に対して10重量部以下、特に0.1~10重量部が好適である。

【0036】本発明においては、任意成分として変色防止剤を加えてもよい。変色防止剤としては、例えば還元性有機リン化合物として亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸ノニル・ジフェニル、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイドなど、ヒンダードフェノール類として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,4,6-トリベンジルフェノールなど、チオエーテル系化合物としてはジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、〔4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)〕-ビス(アルキルチオプロピオネート)などが挙げられ、これらの1種を単独で、又は2種以上を併用して使用することができる。この変色防止剤の配合量も通常量とすることができるが、(A)、(B)両成分の合計量100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。

【0037】なお、本発明組成物には、上記成分以外にも任意成分として各種の添加剤を本発明の効果を妨げない範囲で添加することができ、任意成分として具体的には、各種の硬化促進剤、低応力化剤、離型剤、可視光カット剤、難燃化剤などを適宜配合することができる。

【0038】本発明の光透過性エポキシ樹脂組成物を製造する場合、上述した成分の所定量を均一に攪拌、混合して得ることができるが、この際、各種のミキサー、ニーダー、ローラー、エクストルーダーなどを使用して行なうことができる。なお、成分の配合順序に特に制限はない。

【0039】本発明の組成物は、樹脂成分の性状にかかわらず光半導体の封止用として好適に使用でき、室温で液状ならばポットリング法、キャストリング法などの成形法、室温で固形ならばトランスファー成形、インジェクション成形を採用することができる。この場合、成形温度は80~160℃、ポストキュアは140~160℃で2~16時間行なうことが好ましい。なお、本発明組成物の使用に際し、高透明性を発揮させるために、エポキシ樹脂組成物の一部又は全部が固形であるときは、必要とする全成分又はその一部と予め加熱溶融してから混合することが効果的であり、あるいは溶媒中に溶解してから均一に混合し、次いで溶剤をストリップする方法も採用し得る。

【0040】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において部はいずれも重量部である。また、各例に先立ち、各例で使用した表面処理された充填剤の製造例を示す。

20 【0041】〔製造例〕

(充填剤の製造)

先に本出願人が提案した特願平2-8077号記載のゾルゲル法に準じ、下記方法で高透明性のシリカーチタニアガラス粒子を製造した。シリカーチタニアガラス粒子-I

テトラメトキシシラン(商品名KBM04、信越化学工業社製)1522.2gとメタノール(和光純薬工業社製、特級)320.4gの溶液に0.2規定塩酸水溶液180mlを30℃で15分かけて滴下した後、30℃で1時間攪拌した。次いで、テトラノルマルブチルチタネート(日本曹達社製)513.5gとメタノール160.2gの溶液を30℃で1時間かけて滴下し、30℃で1時間攪拌した後、純水648.6gを30℃で15分間かけて滴下し、更に30℃で10分間攪拌した。

【0042】得られたシリカーチタニアゾルをポリプロピレン製容器に入れ90℃で密閉したところ、ゾルは約30分後にゲル化した。このゲルをそのまま60℃密閉で12時間熟成した後、容器の蓋を除き、90℃の乾燥機で3日間乾燥して、乾燥ゲル体を得た。これをアルミナ製のボールミルで粉碎し、粉碎後の乾燥ゲル体を箱型電気炉に入れ、500℃まではN₂1.4m³/h、500℃からはドライエア1.4m³/hの条件で1100℃まで13時間かけて昇温し、1100℃で30分間保持したところ、表1に示す屈折率、光透過率及び平均粒径を有するシリカーチタニアガラス粒子が得られた。

【0043】シリカーチタニアガラス粒子-I

シリカーチタニアガラス粒子-Iの処方に準じ、テトラメトキシシラン1522.2gとメタノール320.4gの溶液、0.2規定塩酸水溶液180ml、テトラノルマルブチルチタネート675.0gとメタノール16

0.2gの溶液、純水682.8gより、上述の製法と同じ条件でゾルを調製、熟成、乾燥、焼結を行なったところ、表1に示す屈折率、光透過率及び平均粒径を有す*

*シリカーチタニアガラス粒子-I Iが得られた。
[0044]
[表1]

		シリカーチタニア ガラス粒子-I	シリカーチタニア ガラス粒子-II
25℃における屈折率 n_D		1.5430	1.5708
光透過率 (%)	700nm	85.3	87.9
	589nm	83.1	84.8
	500nm	67.8	68.0
平均粒径(μm)		10.0	9.8

【0045】この場合、屈折率、光透過率及び平均粒径は下記の方法により測定した。

屈折率の測定方法

アタゴ社製アップ屈折計3Tにて測定した。

光透過率の測定方法

平均粒径5~30 μm の TiO_2 - SiO_2 粒子を、 TiO_2 の含有量から計算される屈折率に±0.002の範囲になるように混合比を調整したエピコート828（油化シェルエポキシ社製エポキシ樹脂）とフェニルグリシジルエーテルとの混合液（浸液）に、重量比で1:1になるように混合した。十分に粒子を分散させた後、目視で泡が観察されなくなるまで減圧脱気を行なった。この混合物を1mmの光路長を有するセルに入れ、分光光度計を用いて900nmから400nmの波長範囲で透過率スペクトルを測定した。この場合、レファランスはブランクである。なお、シリカーチタニアガラス粒子-I及びI Iに対してはそれぞれ25℃における屈折率 n_D = 1.5248と1.5705の混合液を調製し、浸液として測定に使用した。

粒度分布の測定方法

試料の分散媒としてヘキサメチリン酸ソーダの0.2重量%の水溶液を使用し、島津製造心沈降式粒度分布測定装置SA-CP3Lにて測定した粒度分布を測定し、平均粒径を求めた。

【0046】（充填剤の表面処理）

充填剤a

リフラックスコンデンサー、温度計、攪拌機、エステルアダプター及び滴下ロートを具備した内容積1リットルの四つ口フラスコにシリカーチタニアガラス粒子-Iを200gとトルエン500gを入れ、還流温度で攪拌しながら1時間共沸脱水を行なった。これにエポキシ化ビスフェノールA-I（商品名：エピコート828、油化シェルエポキシ社製）1.93g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM403、信越化学工業社製）0.47g、1,8-ジアザビシクロ（5.4.0）ウンデセン-7（以下DBUと略す）

0.02g、トルエン20gよりなる表面処理剤溶液を滴下時間5分にて滴下した後、更に還流温度で4時間攪拌を続けた。この反応混合液中の溶剤を減圧下に留去し、温度120℃で12時間乾燥させて表面処理された充填剤aを得た。

充填剤b

充填剤aと同一の装置を使用し、シリカーチタニアガラス粒子-Iの200gをエポキシ化ビスフェノールA-Iを1.27g、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（商品名：リカシッドMH-700、新日本理化学社製）を1.12g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.01g、DBUを0.02g、トルエンを20g混合してなる表面処理剤溶液で充填剤aと同様の条件で処理し、充填剤bを得た。

充填剤c

充填剤aと同一の装置を使用し、シリカーチタニアガラス粒子-I Iの200gをエポキシ化ビスフェノールA-I I（商品名：エピコート1001、油化シェルエポキシ社製）1.93g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.47g、DBU0.02g、トルエン20gよりなる表面処理剤溶液で充填剤aと同様の条件で処理し、充填剤cを得た。

充填剤d

充填剤aと同一の装置を使用し、シリカーチタニアガラス粒子-I Iの200gをエポキシ化ビスフェノールA-I Iを1.27g、ヘキサヒドロ無水フタル酸（商品名：リカシッドHH、新日本理化学社製）1.12g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.01g、DBU0.02g、トルエン20gよりなる表面処理剤溶液で充填剤aと同様の条件で処理し、充填剤dを得た。

充填剤e, f, g, h

γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりにテトラメトキシシラン（商品名：KBM04、信越化学工業社製）を使用する以外は充填剤a, b, c, dと同様の処理を行ない、それぞれ充填剤e, f, g, hを

得た。

充填剤 i, j

充填剤 a と同一の装置を使用し、シリカーチタニアガラス粒子ー I 及び I I の 200 g ずつを γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン 2.4 g、DBU 0.02 g、トルエン 20 g よりなる表面処理剤溶液で充填剤 a と同様の条件で処理し、それぞれ充填剤 i, j を得た。

充填剤 k, m γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシランの代わりにテトラメトキシシラ

ンを使用する以外は充填剤 i, j と同様の処理を行ない、それぞれ充填剤 k, m を得た。

【0047】〔実施例、比較例〕

(実施例 1, 2, 5, 6, 比較例 1, 3, 5)

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂ー I (商品名: エピコート 828、エポキシ当量 190、室温で液状、油化シエルエポキシ社製) 53.1 部、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (商品名: リカシッド MH-700、室温で液状、新日本理化学社製) 46.9 部、2-エチル-4-メチルイミダゾール (商品名: キュアゾール 2E4M Z、四国化成工業社製) 1 部、亜リン酸トリフェニル (和光純薬工業社製) 2 部、 γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン (商品名: KBM403、信越化学工業社製) 0.6 部からなる樹脂成分にそれぞれ表面処理を施した充填剤 a, b, e, f, i, k 又は非処理のシリカーチタニアガラス粒子ー I を 100 部を配合し、ミキサーを使用して減圧脱気を行ないながら室温で 30 *

* 分間攪拌混合し、室温で液状の 7 種の光透過性エポキシ樹脂組成物を作成した。

【0048】(実施例 3, 4, 7, 8, 比較例 2, 4, 6) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂ー I I (商品名: エピコート 1001、エポキシ当量 475、軟化点 64℃、油化シエルエポキシ社製) 75.5 部、ヘキサヒドロ無水フタル酸 (商品名: リカシッド HH、融点 36℃、新日本理化学社製) 24.5 部、亜リン酸トリフェニル 2 部及び γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン 0.6 部からなる樹脂成分にそれぞれ表面処理を施した充填剤 c, d, g, h, j, m 又は非処理のシリカーチタニアガラス粒子ー I I を 100 部配合し、ミキサーを使用して減圧脱気を行ないつつ 70℃ で 15 分間溶解混合した後、2-エチル-4-メチルイミダゾール 1 部を加え、再び減圧下 70℃ で 5 分間混合して、室温で固形の 7 種の光透過性エポキシ樹脂組成物を作成した。

【0049】(比較例 7, 8) シリカーチタニアガラス粒子ー I 又は I I の 100 部を配合しない以外はそれぞれ比較例 5 又は 6 と同様の配合、製法でそれぞれ室温で液状又は固形の光透過性エポキシ樹脂組成物を作成した。

【0050】次に、これらのエポキシ樹脂組成物について表 2 に示す成形条件、アフターキュア条件により試験片を作成し、下記の試験を行なった。

【0051】

【表 2】

	成 形 条 件			アフターキュア条件	
	温 度	圧 力	時 間	温 度	時 間
実施例 1, 2, 5, 6 比較例 1, 3, 5, 7	100℃	-	4 時間	150℃	4 時間
実施例 3, 4, 7, 8 比較例 2, 4, 6, 8	150℃	70 kg/cm ²	5 分間	150℃	4 時間

【0052】光透過率

10×50×1 mm の試験片を作成し、吸光光度計を用いて 500, 589, 700 nm の光透過率を測定した。

ガラス転移温度、線膨張係数

5×5×15 mm の試験片を作製し、ディラトメーターにより毎分 5℃ の速さで昇温させて測定した。

耐クラック性

9.0×4.5×0.5 mm の大きさのシリコンチップ

を 14 PIN-IC フレーム (42 アロイ) に接着し、これをエポキシ樹脂組成物で表 3~7 に示した成形条件、アフターキュア条件で封止した後、-50℃×30 分~150℃×30 分の熱サイクルを繰り返して加え、200 サイクル後の樹脂クラック発生率を測定した。以上の結果を表 3~7 に示す。

【0053】

【表 3】

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配 合 組	エポキシ化ビスフェノールA-I	53.1	53.1			53.1	53.1		
	エポキシ化ビスフェノールA-II			75.5	75.5			75.5	75.5
	メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	46.9	46.9			46.9	46.9		
	ヘキサヒドロ無水フタル酸			24.5	24.5			24.5	24.5
	2-エチル-4-メチルイミダゾール	1	1	1	1	1	1	1	1
	亜リン酸トリフェニル	2	2	2	2	2	2	2	2
	7-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
成 剤	充 填 剤 a	100							
	" b		100						
	" c			100					
	" d				100				
	" e					100			
	" f						100		
	" g							100	
	" h								100

【0054】

【表4】

(10)

特開平4-236217

17

18

		比 較 例			
		1	2	3	4
配 合 組 成	エポキシ化ビスフェノールA-I	53.1		53.1	
	エポキシ化ビスフェノールA-II		75.5		75.5
	メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	46.9		46.9	
	ヘキサヒドロ無水フタル酸		24.5		24.5
	2-エチル-4-メチルイミダゾール	1	1	1	1
	亜リン酸トリフェニル	2	2	2	2
	7-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.6	0.6	0.6	0.6
	処 理 剤				
	充 填 剤 i	100			
	" j		100		
	" k			100	
	" m				100

[0055]
[表5]

10

20

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
物 性	光透過率 T % 500nm	75	78	87	73	74	77	68	72
	" 589nm	85	80	76	77	86	80	77	75
	" 700nm	89	83	80	78	89	82	80	79
	ガラス転移温度 (°C)	134	135	118	118	135	134	119	118
	線膨張係数 (10 ⁻⁵ /°C)	3.7	3.6	3.6	3.6	3.7	3.6	3.7	3.7
	耐クラック性 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0

[0056]
[表6]

		比較例			
		1	2	3	4
物 性	光透過率 T % 500nm	66	35	66	34
	" 589nm	67	60	68	49
	" 700nm	73	61	72	62
	ガラス転移温度 (°C)	133	117	132	118
	線膨張係数 (10 ⁻⁶ /°C)	3.7	3.8	3.8	3.7
	耐クラック性 (%)	0	0	0	0

* 【0057】
【表7】

10

*

		比較例			
		5	6	7	8
配 合 組 成	エポキシ化ビスフェノール A - I	53.1		53.1	
	エポキシ化ビスフェノール A - II		75.5		75.5
	メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	46.9		46.9	
	ヘキサヒドロ無水フタル酸		24.5		24.5
	2-エチル-4-メチルイミダゾール	1	1	1	1
	亜リン酸トリフェニル	2	2	2	2
	7-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.6	0.6	0.6	0.6
	非処理シリカ-チタニアガラス粒子①	100			
	非処理シリカ-チタニアガラス粒子②		100		
	光透過率 T % 500nm	40	32	98	98
物 性	" 589nm	60	47	99	99
	" 700nm	63	55	99	99
	ガラス転移温度 (°C)	137	118	135	117
	線膨張係数 (10 ⁻⁶ /°C)	3.7	3.6	8.0	8.2
	耐クラック性 (%)	0	0	100	100

【0058】表3～7の結果より、シリカ-チタニアガラス粒子をシラン-カップリング剤単独で表面処理して配合した場合（比較例1～4）、界面のぬれ性が若干改良され、光透過率は向上していたが、まだ不十分であった。更に、非処理のシリカ-チタニアガラス粒子を配合した場合（比較例5、6）、線膨張係数が低下して耐クラック性が向上するものの、樹脂成分とシリカ-チタニアガラス粒子との界面のぬれ性が悪いため、光透過率が低く、また、いずれの充填剤も配合しない場合（比較例7、8）、光透過率が高いものの、耐クラック性が悪かった。

【0059】これらに対し、本発明の光透過性エポキシ

樹脂組成物（実施例1～8）は、樹脂成分と充填剤とのぬれ性が更に改善されて光透過率が高く、しかも、充填剤が配合されているために硬化物の線膨張係数が低く、耐クラック性が良好であった。

【0060】【実施例9】実施例1と比較例1及び5の光透過性エポキシ樹脂を用いてフォトカブラーを組み立て、光結合効率を測定した。図面はそのフォトカブラーの縦断面図であり、1は発光素子（ガリウム・ヒ素発光ダイオード）、2は受光素子（シリコン・フォトリソジスタ）、3はインナー樹脂で、エポキシ樹脂をモールド成形した透光性の樹脂、4はアウター樹脂で、カーボン含有のモールド成形した透光性の樹脂、5はリード線

である。

【0061】この結果、インナー樹脂が実施例1の組成物の硬化物である場合、比較例1及び5の組成物の硬化物の場合と比較して光結合効率をそれぞれ1.3及び1.5倍とすることができた。

【0062】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光透過性エポキシ樹脂組成物は、上述したエポキシ樹脂成分の硬化物と屈折率が近似した充填剤をエポキシ化合物及び／又は酸無水物系硬化剤と有機ケイ素化合物よりなる表面処理剤で処理した充填剤を配合したことにより、樹脂成分と充填剤との間のぬれ性が良好であり、透明性が高く、低収縮率、低膨張率で低応力性であり、機械的強度に優れているため、光機能性及び信頼性に優れ、LE

D、CCD、フォトカプラー等の光半導体封止用に好適に使用できる。また、本発明の光透過性エポキシ樹脂組成物で封止された光半導体装置は、光機能性を有効に発揮すると共に、信頼性に優れたものである。

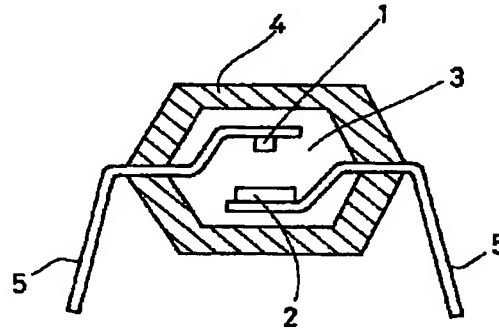
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用したフォトカプラーの縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 発光素子
- 2 受光素子
- 3 インナー樹脂
- 4 アウター樹脂
- 5 リード線

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
H01L 23/31

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 新井 一弘

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内